

## СТРУКТУРНЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

Ковальчук А.А.<sup>1,2</sup>, Приходько А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии Карельского научного центра РАН, eniaam@list.ru

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

В настоящее время наноуглеродные материалы разного типа, ввиду сочетания необычных электрических, механических, оптических и других свойств, привлекают большое внимание исследователей и разработчиков новых устройств в различных областях науки и техники (Martin, 2010).

Природный графеноподобный шунгитовый наноуглерод, в силу своей активности, представляет интерес для изучения.

На данный момент существует множество исследований шунгитовых пород, проводимых на объемных образцах. Большая изменчивость минерального и химического состава пород и, соответственно, свойств материалов на их основе не позволяют использовать это ценное сырье в высокотехнологичных процессах.

Известно, что свойства пленок могут значительно отличаться от объемных материалов. В настоящей работе структурные и температурные исследования проводились на тонкопленочных образцах, состоящих из наночастиц шунгитового углерода, что позволило устранить проблему непостоянства состава.

В качестве объекта исследования выступают тонкие углеродные пленки из природного графеноподобного материала на подложке с проводящим покрытием  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Пленки были получены способом, схожим с технологией получения кристаллических фуллеренов (Способ получения..., 1999). Исходным углеродным материалом для получения пленок был нанопорошок шунгитового углерода (Способ переработки..., 2012) с размером частиц 0.01 – 1 мкм.

Оценка структурных особенностей исследуемых пленок производилась двумя методами: анализ спектров комбинационного рассеяния света (КР) и изучение морфологии пленки методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Спектры КР исследуемой пленки сравнивались со спектрами исходного порошка и водной нанодисперсии шунгитового углерода. Спектр КР пленки по основным пикам не отличается от спектра дисперсии (Рожкова, 2011): наблюдается инверсия основных пиков D- и G-колебаний по сравнению с таковыми для исходного порошка, D-полоса резко уменьшается по интенсивности. Можно сделать вывод, что структура химической связи углерода в пленке и дисперсии не отличается. При сравнении спектра КР пленки со спектром исходного порошка было отмечено сильное уширение D- и G- пиков, а отношение интенсивностей пиков наоборот уменьшилось в несколько раз.

Изучение морфологии углеродной пленки методом СЭМ подтвердило наличие наночастиц шунгитового углерода, обнаруженных ранее в водных дисперсиях (Рожкова, 2011). Пленка состоит из частиц  $\text{In}_2\text{O}_3$ , соединенных в цепочки, формирующих сетку. Средний размер частиц 0.5 мкм. В образовавшихся ячейках сетки частиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  и на самих частицах  $\text{In}_2\text{O}_3$ , располагаются углеродные наночастицы размером 50–100 нм. Данный размер хорошо согласуется с результатами динамического светорассеяния для водных дисперсий (Рожкова, 2011).

Температурные исследования проводились двумя методами: регистрация вольт-амперных характеристик (ВАХ) и измерение микроволновой проводимости.

Метод наносекундной вольтамперометрии (Jantsch, Heinrich, 1970) основан на регистрации падающего  $U_i$  и отраженного от образца  $U_r$  импульса напряжения.

На ВАХ углеродной пленки присутствуют падающие участки при 78К (вставка в логарифмическом масштабе к рис. 1), что является одним из признаков аномального поведения проводимости, связанного с проявлением сверхпроводящих свойств. Нелинейный характер

ВАХ в этом состоянии при 78 К может свидетельствовать о существовании в углеродной пленке каналов с проводимостью, вызванной, например, контактными эффектами, не связанными с проявлением сверхпроводимости.

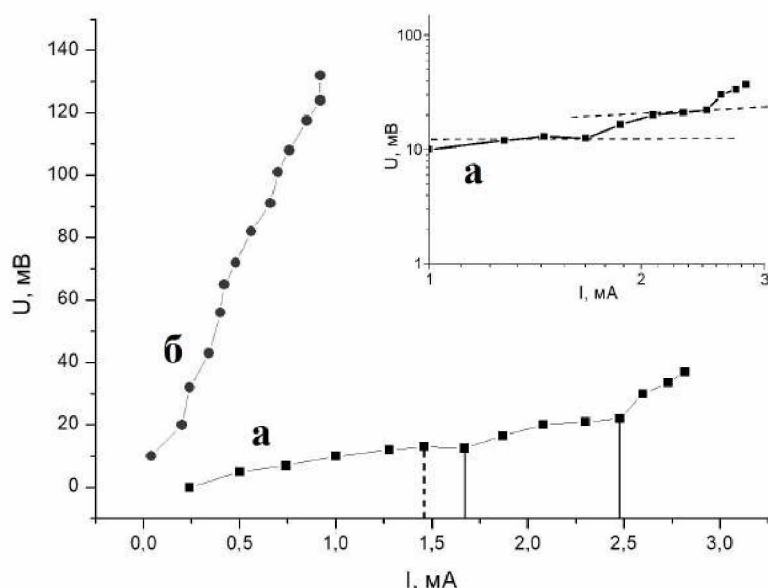


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики углеродной пленки при 78К (а) и 220К (б)

Падающие участки частично компенсируются нормальным протеканием тока в неоднородной структуре. При дальнейшем увеличении эти участки исчезают и переходят в нормальное состояние (участок после 2.5 мА на рис. 1).

Измерения микроволновой проводимости проводились с использованием коаксиального  $\lambda/4$ -резонатора на основе симметричной двухпроводной линии внутри круглого экрана с воздушным диэлектриком. Диапазон частот, в которых производились измерения, составлял от 0.65 до 1.2 ГГц.

Температурная зависимость углеродной пленки характеризуется двумя отчетливыми максимумами в интервале 315 – 335 К. Для порошков фуллерена известно (Galdicas et al., 1995), что кривая десорбции молекулярного кислорода имеет два максимума: при 370 и 430 К. Первый максимум обусловлен десорбцией кислорода, связанного на дефектах кристаллической решетки, второй – кислорода, интеркалированного в объем фуллеренового кристалла. Предположительно, в случае исследуемых образцов углеродных пленок, пики на температурных зависимостях относятся к выбросам кислорода от разных структурных образований. Низкотемпературный пик (315 и 325 К) связан с выбросом кислорода из кристаллов NaCl, а второй пик (330 и 335 К) – с выбросом кислорода, который находится в искаженных графеновых плоскостях.

В твердых фуллеренах кислород связывается у гексагональных поверхностей. Подобные гексагоны являются основными элементами, образующими плоские поверхности графитов, графена и шунгитового углерода. Различие размеров гранул углеродных материалов отражается в отличии формы температурных зависимостей проводимостей и на величине изменения проводимости при одинаковой физике процессов переноса зарядов.

#### Список литературы

1. Пат. 2135648 Российская Федерация, МПК С 30 В 29/02, С 01 В 31/00, С 01 В 31/02. Способ получения кристаллических фуллеренов / Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Коньков О.И., Давыдов В.Ю. ; заявитель и патентообладатель СПб гос. технич. университет. – № 97109306/25; заявл. 11.06.97; опубл. 27.08.99, Бюл. № 11. – 4 с.: ил.
2. Пат. 2448899 Российская Федерация, МПК С 01 В 31/00, С 09 С 1/44. Способ переработки шунгита / Рожкова Н.Н., Рожков С.С.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук. – № 2010133024/05; заявл. 05.08.2010; опубл. 27.04.2012, Бюл. № 12. – 3 с. : ил.
3. Рожкова, Н.Н. Наноуглерод шунгитов / Н.Н. Рожкова. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – 100 с.

4. Galdicas A. Gas sensing properties of  $\text{Cu}_2\text{O}$ -based thin films / A. Galdicas, A. Mironas, A. Setkus, L. Dapkus, V. Kazlauskienė, J. Miskinis, A.V. Prikhodko, V.I. Ivanov-Omskii // Lithuanian Journal of Physics. 1995. V. 95. N 4. P. 314–320.

5. Jantsch W. A method for subnanosecond pulse measurements of I-V characteristics / W. Jantsch, H. Heinrich // Rev. Sci. Instr. – 1970. – Vol. 41, № 2. – P. 228–230.

6. Martin P.M. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, application and technology / P.M. Martin. – Elsevier, 2010. – 911 p.

## ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД САГАНАХГОЛЬСКОГО МАССИВА (ГОРНАЯ ШОРИЯ)

Кожухметов Е.К., Козулина Т.В.

Томский государственный университет, kozulina@ggf.tsu.ru

Объектом исследования послужил Саганыхольский массив, расположенный на территории Горной Шории, в зоне сочленения Минусинских впадин со структурами Кузнецкого Алатау. Были рассмотрены петрографические, петрохимические и геохимические особенности пород массива. Интрузивное тело овальной формы ориентировано в северо-восточном направлении, занимает площадь 30 км<sup>2</sup>, расположено в среднем течении р. Тея среди раннепалеозойских гранитов Аскизского массива (рис. 1). Изучение массива проводилось авторами в 2017 г. в составе коллектива НИЛ геокарт ГГФ ТГУ, в процессе выполнения работ по ГДП-200/2 на территории Горной Шории. Из пород северной половины массива было отобрано 26 образцов. В Центральной лаборатории ФГУП «ВСЕГЕИ» (г. Санкт-Петербург) методами РФА и ICP-MS было проанализировано 18 проб, методом U-Pb (SHRIMP-II) – 2 пробы. Петрографические исследования выполнены авторами и сотрудником НИЛ геокарт Н.А. Макаренко.

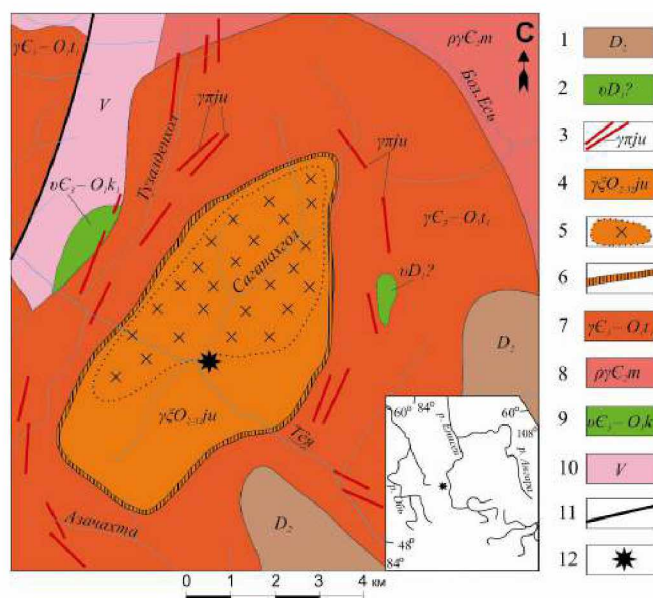


Рис. 1. Предварительная геологическая карта Саганыхольского массива (по данным НИЛ геокарт ГГФ ТГУ, 2017 г.):

1 – среднедевонские отложения; 2–6 – породы Саганыхольского массива (2 – габбро; 3 – дайки граносиенитов и гранитов; 4 – сиенит-порфиры; 5 – предполагаемая область распространения кварцевых сиенитов, монцодиоритов, монцититов, габбро и монцогаббро; 6 – краевая часть массива, сложенная ортоклазовыми порфирами); 7 – гранитоиды тигертышского комплекса; 8 – гранитоиды мартайгинского комплекса; 9 – габброиды когтахского комплекса; 10 – вендские отложения; 11 – разрывные нарушения; 12 – место отбора SHRIMP-проб